

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-086996

(43)Date of publication of application : 28.03.2000

(51)Int.Cl.

C09J133/16

C09J 7/02

C09K 3/00

(21)Application number : 10-254349

(71)Applicant : SONY CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.09.1998

(72)Inventor : SAGAWA HIROSHI

(54) LOW ADHESIVE COATING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low adhesive coating capable of easily giving non-silicone- based coating films, having small adhesivity to the adhesive layers of coating films, having good stability against aging, and good in the readhesivity of the adhesive layers after adhered to the coating films by mixing a specific fluorine- containing acrylic polymer with a fluorine-based oil in a specified ratio.

SOLUTION: This low adhesive coating comprises (A) 99-33 wt.% of a fluorinated acrylic polymer produced by polymerizing a monomer composition consisting mainly of a 6-16C, preferably 8-12C, perfluoroalkyl (meth)acrylate ester and (B) 1-67 wt.% of a fluorinated oil. The monomer composition preferably contains a 8-12C perfluoroalkyl (meth)acrylate in an amount of ≥ 90 wt.%. The component A is preferably crosslinked from an aspect wherein the component B can be added in an increased amount and from an aspect wherein the adhesivity to substrates is improved. The component B is preferably a perfluoropolyether oil.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-09741

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 30.05.2003

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-86996

(P2000-86996A)

(43)公開日 平成12年3月28日(2000.3.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 9 J 133/16		C 0 9 J 133/16	4 J 0 0 4
7/02		7/02	Z 4 J 0 4 0
C 0 9 K 3/00		C 0 9 K 3/00	R

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-254349
(22)出願日 平成10年9月8日(1998.9.8)

(71)出願人 000108410
ソニーケミカル株式会社
東京都中央区日本橋室町1丁目6番3号
(72)発明者 寒川 博司
栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内
(74)代理人 100095588
弁理士 田治米 登 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低接着性塗料

(57)【要約】

【課題】 ノンシリコーン系の被膜であって、基材に対しては十分な接着性を示すが、粘接着剤層に対しては軽い剥離力を示し、剥離力のエージング安定性に優れ、一旦貼り合わせた粘接着剤層に対して良好な再接着性を付与する被膜を形成する塗料を得る。

【解決手段】 低接着性塗料が、炭素数が6～16のパーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを主成分とするモノマー組成物から重合された含フッ素アクリル重合体99～33重量%、及びフッ素系油1～67重量%を含んでなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素数が 6～16 のパーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを主成分とするモノマー組成物から重合された含フッ素アクリル重合体 99～33 重量%、及びフッ素系油 1～67 重量%を含んでなる低接着性塗料。

【請求項 2】 含フッ素アクリル重合体が、炭素数 8～12 のパーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを 75 重量%以上含有するモノマー組成物の重合体である請求項 1 記載の低接着性塗料。

【請求項 3】 含フッ素アクリル重合体が、炭素数 8～12 のパーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを 90 重量%以上含有するモノマー組成物の重合体である請求項 2 記載の低接着性塗料。

【請求項 4】 含フッ素アクリル重合体が、架橋性反応基を有する請求項 1～3 のいずれかに記載の低接着性塗料。

【請求項 5】 架橋性反応基が、水酸基、カルボキシル基、グリシジル基又はアルコキシシラン基である請求項 4 記載の低接着性塗料。

【請求項 6】 さらに、架橋剤又は触媒を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の低接着性塗料。

【請求項 7】 基材の片面又は両面に、請求項 1～6 のいずれかに記載の低接着性塗料の塗膜が形成されている粘接着材用剥離ライナー。

【請求項 8】 塗膜の厚さが 10 nm～10 μm である請求項 7 記載の剥離ライナー。

【請求項 9】 基材の一方の面に粘接着層を有し、他面に請求項 1～6 のいずれかに記載の低接着性塗料の塗膜を有する粘接着テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粘接着材用剥離ライナーの形成、片面テープの背面処理、電子部品の防油・防汚処理等に使用する低接着性塗料に関し、特に、シリコーンを含まないことを求められる精密電子機器用の低接着性塗料に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、粘接着テープは、基材に粘接着剤層を形成したものからなり、巻き回された状態で流通し、巻き戻しながら使用される。この粘接着テープにおいて、粘接着剤を担持した表面と担持しない裏面とが強く接着することを防止し、使用時の巻き戻しを容易にするため、粘接着テープの粘接着面に仮貼着されるのが粘接着材用剥離ライナーである。

【0003】 従来、粘接着材用剥離ライナーとしては、ポリジメチルシロキサン被膜によるものが主流となっていた。その理由としては、1) 一旦、貼り合わせた粘

接着材用剥離ライナーと粘接着面とを剥離するために必要とされる力（剥離力）が軽いこと、2) エージングに対する安定性が優れていること、3) 比較的安価なコストで製造できることが挙げられる。

【0004】 しかし、最近、精密電子機器においてシリコーン汚染による問題がクローズアップされており、シリコーン系の剥離ライナーは敬遠される傾向にある。即ち、ポリジメチルシロキサンが何らかの経路で機器内汚染を引き起こした場合、ポリジメチルシロキサンが電子機器の作動中に発生する電気エネルギーにより分解され、二酸化珪素の固体粒子となり、これが電子機器内の駆動系の微妙な空間に沈着し、駆動系の運動阻害やひっかきキズの発生原因になると考えられている。特に、記録媒体であるハードディスク機器では、その気密性の高さ、高密度化に伴う記録ヘッドとディスクとの距離の短さ、ディスクの高速回転化等からこの問題に敏感である。そのため、電子機器を直接的に構成する部品の材料はもとより、それら部品に接触する間接材料についても、材料からの移行汚染を防止するためにノンシリコーン化が求められており、粘接着材用剥離ライナーにもノンシリコーン化が求められている。

【0005】 ノンシリコーン系の粘接着材用剥離ライナーを形成する剥離剤には、非フッ素系とフッ素系のものとがあり、非フッ素系のものとしてはアルキルペンダント系や縮合ワックス系（粘着ハンドブック 163 頁～171 頁参照）などが知られている。これらはいずれも粘着性の強いアクリル系感圧接着剤に対して 2～10 N/dm 程度という中程度の剥離力であり、市場で好まれる軽い剥離力、即ち 0.2～2 N/dm を与えることは困難となっている。

【0006】 一方、フッ素系の剥離剤としては、含フッ素アクリル重合体が知られている。この含フッ素アクリル重合体は、設計によっては、2～4 N/dm の剥離力を与えるが、市場で望まれる剥離力に比べるとまだ重たい。また、含フッ素アクリル重合体は、剥離時にスティックスリップ傾向が強いという不具合もある。

【0007】 フッ素系の剥離剤としては、パーフルオロポリエーテルを主体としたものも知られている（特開平 3-258863 号公報特許請求の範囲）。この剥離剤は十分に軽い剥離性を与えるが、パーフルオロポリエーテルは極めて高価であるため、価格的に不利である。また、この剥離剤から粘接着材用剥離ライナーを製造する工程においては、基材上に剥離剤を塗布してその薄膜を硬化させるが、その硬化の際に、不活性ガス中で UV 照射をする必要があり、通常の溶剤コーティングに比べて大変煩雑となる。また基材に対する接着性も十分でない。基材に対する接着性を改善する方法として、パーフルオロポリエーテルと共重合可能な特殊なアクリル系モノマーを主剤としたプライマーを、予め基材にコーティングすることも提案されているが（特開平 3-4075

4号公報、米国特許No. 4, 567, 073及び4, 614, 667)、粘接着材用剥離ライナーの製造工程がさらに煩雑になり、コストアップがもたらされる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は以上のような従来技術の問題に対し、基材に溶液を塗布、乾燥するだけで容易にノンシリコン系の被膜を形成でき、かつ、その被膜が、基材に対しては十分な接着性を示すが、粘着性の強いアクリル系感圧接着材等の粘接着剤層に対しては少なくとも中程度の剥離性、好ましくは2N/dm以下の軽剥離性を示すようにし、また、エージングに対する剥離力の安定性を良好とし、さらに、一旦被膜と貼り合わせ、剥離した粘接着剤層が、再度当初と同様の接着力を有するようにすることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、特定の含フッ素アクリル重合体とフッ素系油を特定の割合で配合することにより得られる塗料は、その被膜の粘接着剤層に対する剥離力が小さくなり、剥離時のスティックスリップ傾向も減少すること、また、そのエージングに対する安定性や、この被膜と一旦貼り合わせた後の粘接着剤層の再接着性も良好であることを見出し本発明を完成させた。

【0010】即ち、本発明は、炭素数が6～16のパーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを主成分とするモノマー組成物から重合された含フッ素アクリル重合体99～33重量%、及びフッ素系油1～67重量%を含んでなる低接着性塗料を提供する。

【0011】また、基材の片面又は両面に本発明の低接着性塗料の塗膜が形成されている粘接着材用剥離ライナーを提供し、基材の一方の面に粘接着層を有し、他面に本発明の低接着性塗料の塗膜を有する粘接着テープを提供する。

【0012】本発明の低接着性塗料によれば、含フッ素アクリル重合体とフッ素系油とが、共にフッ素系であるという構成要素上の共通点と、重合体はアクリル系であり、フッ素系油は一般にエーテル系又はビニル系であるという構造上の相違点とのバランスによって適度な相溶性を有する。したがって、含フッ素アクリル重合体とフッ素系油との相溶性が悪すぎるために、含フッ素アクリル重合体とフッ素系油とが強く相分離し、均一な塗膜を形成できなかったり、逆に相溶性が良すぎて、含フッ素アクリル重合体とフッ素系油とが完全に一体化した塗膜となることはない。本発明の低接着性塗料は、その塗膜において含フッ素アクリル重合体がフッ素系油によって均一に可塑化（柔軟化）されると同時に、一部のフッ素系油が塗膜表面にしみだしてくる（ブリーディング）という性質を有している。

【0013】一般に、含フッ素アクリル重合体の表面形

態（モルフォロジー）としては、パーフルオロアルキル基が表面に配向していることが剥離力を軽くすることに好ましいことが知られているが、本発明の低接着性塗料から形成された被膜は、上述のように可塑化（柔軟化）されているので分子が動きやすいため、そのような表面形態をとりやすい。さらに、ブリーディングしたフッ素系油によってそのような表面形態の生成が促進され、かつそのような表面形態が生成した後は、ブリーディングしたフッ素系油によってその形態が固定化かつ安定化される。よって、本発明の低接着性塗料から形成された塗膜は、粘接着剤層に対して軽剥離性を示すものとなる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

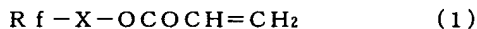
【0015】本発明の低接着性塗料は、特定の含フッ素アクリル重合体とフッ素系油を含んでなるものである。

【0016】この含フッ素アクリル重合体は、パーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステル又はパーフルオロアルキル基を有するメタクリル酸エステル（以後フッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーという）を主成分とするモノマー組成物を重合して得られる重合体であり、主鎖がアクリル重合によるものである。

【0017】このフッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーとは、以下の式（1）及び式（2）で表されるパーフルオロアルキル基を有するアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルである。

【0018】

【化1】

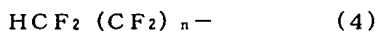
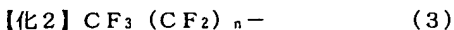


（式（1）及び式（2）中、Rfはパーフルオロアルキル基であり、Xはスペーサー基である。）

【0019】ここで、Rfのパーフルオロアルキル基の炭素数は6～16であり、2N/dm以下の軽い剥離性を達成するためには炭素数を8～12とすることがより好ましい。これは、炭素数が6未満であると、塗料の剥離性能が十分に得られず、炭素数が16を超えると、モノマー自体の入手コストが大きく増大し、それに見合う特性を有する重合体を得られにくいためである。

【0020】Rfのパーフルオロアルキル基の具体例としては、式（3）の直鎖状のパーフルオロアルキル基、式（4）に示すようにアルファ炭素原子の一つのF原子がH原子に置換されたパーフルオロアルキル基、式（5）のような分岐状のパーフルオロアルキル基等を挙げることができる。

【0021】

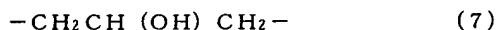


（式中、nは5～15の整数であり、mは3～12の整数である。）

【0022】また、式(1)及び(2)において、Xのスペーサー基としては特に限定されず、一般に入手可能なモノマーに利用されているスペーサー基を利用することが出来る。例えば、式(6)のメチン基やエチレン基、式(7)のヒドロキシプロピル基、式(8)のN-アルキルスルファミド基などを挙げることができる。

【0023】

【化3】



(式(6)中、pは1又は2の整数であり、式(8)中、qは2、3又は4の整数である。)

【0024】本発明において、モノマー組成物中のフッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーの割合は、出来るだけ多い方が好ましく、75重量%以上、さらには90重量%以上とすることが好ましい。剥離性能の点からは、モノマー組成物の構成モノマーの全てをフッ素系長鎖アクリルモノマーとしてもよい。

【0025】モノマー組成物には、フッ素系長鎖アルキルアクリルモノマー以外に他のモノマーを混合することができる。これにより、PET等の基材に対する被膜の接着性を向上させたり、含フッ素アクリル重合体の凝集力を高めたり、あるいは極性の調節(溶媒溶解性、SP値の調整、フッ素系油との相溶性の調節)などを行うことができる。例えば、炭素数が10以上のフッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーの単一重合体はフッ素系溶剤にさえ溶解しにくい、他のモノマーを共重合させることによりその溶解性を改善することが出来る。

【0026】フッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーと共重合させるモノマーとしては、特に制限はなく、メタクリル酸やアクリル酸のアルキルエステル類、スチレン、酢酸ビニル、アクリロニトリルなどの汎用モノマーを用いても良いが、別のフッ素系モノマー、例えば、炭素数が1~5のフッ素系短鎖アルキルアクリルモノマー等を用いることが剥離性能の点から好ましい。

【0027】本発明において、含フッ素アクリル重合体を得るための重合方法としては、前記のモノマー組成物を公知のラジカル重合法により重合させればよい。この場合、重合様式としては、通常の公知の乳化重合、懸濁重合、塊状重合又は溶液重合等を利用できる。また、モノマー組成物中にフッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーが大半を占める場合は、フッ素系の溶剤の存在下にAIBNなどの開始剤を用いて溶液重合する方法を利用できる。あるいは、汎用溶剤(例えば酢酸エチル等)を少量用いてモノマーを高濃度の懸濁分散状態とし、重合させる方法も有効である。また、フッ素系長鎖アルキルアクリルモノマー以外のモノマーを共重合させる場合には、汎用溶剤(例えば酢酸エチル等)中で溶液重合させることも可能である。

【0028】また、含フッ素系アクリル重合体は特に架橋しなくてもよいが、架橋することにより、本発明の低接着性塗料に、より多くのフッ素系油を配合することが可能となるので、粘接着剤層に対する剥離力を軽くすることが可能となる。また、架橋することにより被膜の凝集力を向上させることが可能となるので、基材に対する被膜の接着性を向上させることが可能となる。

【0029】架橋方法としては、予め含フッ素アクリル重合体に水酸基、カルボキシル基、グリシジル基、アルコキシシラン基等の反応基を導入しておき、これと反応性のある架橋剤を用いて結合させる方法、含フッ素アクリル重合体に互いに反応性のある2つの反応基を(別々の分子上にあるいは1つの分子上に同時に)導入しておき、触媒添加によりその反応を促進させ、結合させる方法、あるいは、自己架橋性の反応基を導入しておき、触媒添加によりその反応を促進させ、結合させる方法等が用いられる。

【0030】ここで、含フッ素アクリル重合体に反応基や極性基を導入する方法としては、HEMA(ヒドロキシエチルメタクリレート)、HEA(ヒドロキシエチルアクリレート)、メタクリル酸、アクリル酸、GMA(グリシジルメタクリレート)、イソシアナトエチルメタクリレート、アルコキシシラン含有アクリレートやアルコキシシラン含有メタクリレート等に代表されるような反応基含有モノマーをフッ素系長鎖アルキルアクリルモノマーと共重合することが簡便で有効である。

【0031】また、モノマー組成物の構成モノマーをフッ素系長鎖アルキルモノマーのみとする場合に、その重合体に反応基を導入する方法としては、前記のスペーサーXにヒドロキシプロピル基のような官能基を有するスペーサーを有するフッ素系モノマーを適量導入すればよい。

【0032】一方、本発明に使用されるフッ素系油とは、大気圧において事実上沸点を持たず室温におけるその蒸気圧が 10^{-2} Torr以下であるフッ素系化合物であって、室温において液状のもの、あるいは流動点が室温以下のものをいう。

【0033】フッ素系油の例としては、パーフルオロポリエーテル油及び次式(9)

【0034】



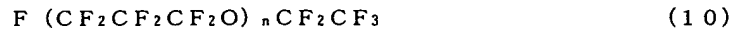
(ダイキン工業社製：ダイフロイル)で示される三フッ化塩化エチレン低重合体、フッ素系界面活性剤、パーフルオロアルキルリン酸塩等を用いることができる。これらの中で特に好ましいものはパーフルオロポリエーテル油である。

【0035】パーフルオロポリエーテル油としては、次式(10)、(11)、(12)、(13)で示されるように官能基を持たないもの、あるいは次式(14)、(15)で示されるような官能基を有するものが市販さ

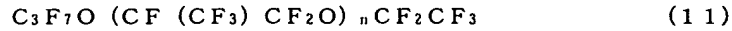
れており、どちらも用いることができる。

【化5】

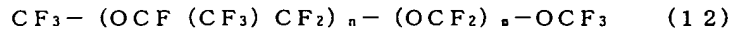
【0036】



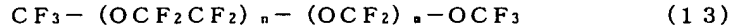
(ダイキン工業社製：デムナム)



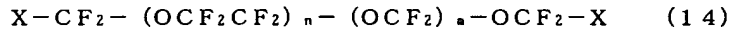
(E.I. Dupont de Nemours and Company社製：Krytox GPL, Krytox 143, Krytox VPF)



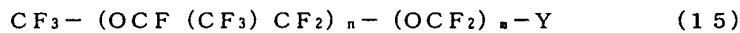
(Ausimont社製：Fomblin Y, GALDEN)



(Ausimont社製：Fomblin Z, Fomblin M)



(Ausimont社製：Fomblin Z 誘導体；ここで、XはCOOH、CH₂OH、CH₂OCH₂CH(OH)CH₂OH、CH₂(OCH₂CH₂)_n-OH、COOR、等を示す。)



(Ausimont社製：GALDEN MFシリーズ；ここで、Yはカルボン酸、リン酸エステル、アルコール、アミドシラン、アルキルアミド等の官能基を含んだ基を表す。)

【0037】本発明の低接着性塗料において、フッ素系油は、被膜から適度にブリーディングしてくるよう調整することが好ましい。過度のブリーディングは、一旦この被膜と貼り合わせた後の粘接着剤層の再接着性に悪影響を及ぼすこととなる。

【0038】ブリーディングの調整は、フッ素系油として使用するパーフルオロポリエーテルの種類や分子量を適宜選択することにより行うことができる。即ち、パーフルオロポリエーテルのうち、官能基を有するものは官能基を持たないものよりもブリーディングが少なく、分子量の低いものは分子量の高いものよりもブリーディングが少なく、官能基を有するパーフルオロポリエーテルを架橋剤の存在下で使用する場合には、この官能基が架橋剤と反応してパーフルオロポリエーテルが樹脂化しないように配慮する必要がある。それ故、架橋剤がパーフルオロポリエーテルの官能基に対するよりも含フッ素アクリル重合体の官能基に対して優先的に反応するよう設計することが好ましい。

【0039】本発明の低接着性塗料において、含フッ素アクリル重合体とフッ素系油との配合割合は、含フッ素アクリル重合体99～33重量%、フッ素系油1～67重量%とすることが好ましく、含フッ素アクリル重合体95～67重量%、フッ素系油5～33重量%とすることがより好ましい。フッ素系油を増量することにより剥離力をより軽くすることが出来るが、再接着力が低下する傾向にあり、また、フッ素系油は含フッ素アクリル重合体に比して高価であるため、フッ素系油を多く配合することは本発明の塗料の製造コストを高めることになる。

【0040】本発明の低接着性塗料は、そのコーティング時の適正粘度と膜厚調整のために溶剤を含有すること

ができる。この溶剤としては、含フッ素アクリル重合体とフッ素系油とを同時に溶解することの出来るものが好ましく、例えば、フッ素系の溶剤が好適である。フッ素系の溶剤の具体例としては、パーフルオロアルカン類(3M社、PFシリーズ)、低分子量のパーフルオロポリエーテル(Ausimont社、GALDEN)、トリフルオロベンゼン、ヘキサフルオロキシレン、パーフルオロアルキルテトラヒドロフラン等やこれらの混合物等が例示される。また、フッ素系以外の汎用溶媒も、含フッ素アクリル重合体が汎用溶剤に可溶性の共重合体であり、また、フッ素系油もダイキン工業社製のダイフロイルのように汎用溶剤に可溶性のものである場合には使用することができる。

【0041】また、本発明の低接着性塗料には、剥離性を損なわない程度において、着色したり、表面を粗面とするために適量の充填剤を配合することができる。充填剤としては、一般の無機充填剤、カーボン粒子、顔料、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等のフッ素樹脂の微粒子、フッ化カーボン等を配合することが出来る。

【0042】本発明の低接着性塗料の濃度は、基材上に厚さ10nm～10μmの乾燥被膜を形成することが出来る濃度とすることが好ましい。乾燥被膜の厚みが10nm未満であると剥離性が劣る傾向がある。反対に、10μmを超えるとコスト高となり、また、基材との接着性が低くなる傾向がある。乾燥被膜の厚みを10nm～10μmとする塗料濃度は、用いられるコーターのウェット塗布重量と希望するコーティング被膜の乾燥重量から決定することができる。

【0043】本発明の低接着性塗料は、粘接着テープ用の剥離ライナー、片面粘接着テープの背面の剥離処理、

各種電気・電子部品やガラスエポキシ基板等の基板の防汚処理、精密機械部品のオイルバリアー処理、撥水撥油処理等に利用することが出来る。特にシリコンを含まないことを求められる精密電子機器に防汚処理等の目的で被膜形成する場合の塗料として有用となる。

【0044】より具体的には、例えば、粘接着材用剥離ライナーを形成する場合、基材に本発明の低接着性塗料をコーティング後、乾燥して基材表面に被膜を形成すればよく、背面剥離処理した片面粘接着テープは、基材の一方の面に粘接着剤層を有する粘接着テープの該粘接着剤層と反対側の基材面に本発明の低接着性塗料をコーティングし、乾燥して被膜を形成すればよい。

【0045】ここで基材としては、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、ポリオレフィンラミネート紙、溶剤の浸透を抑制した紙類（パチメント紙、グラシン紙、目止め塗工紙）、金属蒸着フィルム、金属箔等が好適である。コーティングする装置としては、ロールコーター、ナイフコーター、パイプコーター、グラビアコーターなどの一般のコーターを使用することができる。

【0046】また、各種電気・電子部品、基板、精密機械部品等への防汚処理、オイルバリアー処理、撥水撥油処理等の目的で本発明の低接着性塗料の被膜を形成する場合には、上述のコーターによる以外に、ディッピング、刷毛塗り、スプレーなどの方法でコーティングしてもよい。

【0047】本発明の低接着性塗料を所定の基材にコーティングした後の乾燥条件は、被膜を形成することができる限り、特に熱を掛ける必要はない。結露により被膜の形成が妨げられるような場合は、60～120℃程度のオープン中で乾燥させればよい。また、架橋反応を行う場合は、乾燥後その反応条件の温度で熱処理すればよい。

【0048】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0049】(1)含フッ素アクリル重合体Aの合成
攪拌装置と還流管を備えた1リットルのフラスコにパーフルオロオクチルエチルメタクリレート（ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ ）を200gと酢酸エチル50gを仕込み、窒素ガス雰囲気下で80℃に昇温した。次に0.6gのアゾビスイソブチルニトリル（AIBN）を6gのMEKに溶解し、これを反応系に添加し重合を開始させた。重合は上層と下層の2層に分離し、半懸濁状態で進行した。4時間後に反応を停止し、冷却後、一昼夜放置した。ワックス状のポリマー層（下層）245gと溶剤層（上層）5gに相分離した。ポリマー層をフラスコから取り出し、粉碎後、酢酸エチルを飛ばして粉末状の含フッ素アクリル重合体Aを得た。

【0050】(2)低接着性塗料の調製

(1)で得た含フッ素アクリル重合体Aの1gをFRシンナー（パーフルオロ2-ブチルテトラヒドロフラン、メタキシレンヘキサフロライド、パーフルオロアルカンの混合物；信越化学工業社製）の90gに溶解させた。これに、フッ素系油として、パーフルオロポリエーテル油（Ausimont社製、Fomblin Z 誘導体DIAC4000：両末端カルボン酸変性タイプ；分子量4000）を0.1gから1.5gまでの間で変化させて溶解させた。

【0051】(3)剥離ライナーの作製

(2)で得た塗料をコロナ処理した50ミクロン厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに#5のワイヤーロッドを用いて約8g/m²塗布し、110℃で5分間乾燥させることにより剥離ライナーを得た。

【0052】(4)評価

(3)で得た剥離ライナーの塗料の塗布面に、アクリル系両面粘着テープ（ソニーケミカル社製、T-3500）を貼り合わせ、線圧2.4kg/cmでシリコンロールに通し圧着した。その後、5cm×20cmの大きさにカットし、2.5kgの荷重をかけて70℃のオープンに24時間投入し、エージングさせた。それを室温に戻し、テンシロン型引張試験機で300cm/分の速度でT型剥離モードで剥離力（dm巾に換算）を測定した。

【0053】さらに、剥離直後、粘着テープの剥離面に、新たな50ミクロン厚のポリエチレンテレフタレートフィルムを貼り合わせ、線圧2.4kg/cmでシリコンロールに通して圧着した。これを2cm巾にカットし、テンシロン型引張試験機で300cm/分の速度でT型剥離モードで剥離力を測定し、これを再接着力（dm巾に換算）とした。

【0054】一方、シリコン系剥離紙に張り合わせた後の粘着テープ（ソニーケミカル社製、T-3500）のポリエチレンテレフタレートフィルムに対する再接着力を上記と同様に求めた。その結果、再接着力は21.6N/dmであった。そして、この値に対する、上述の剥離ライナーと張り合わせた後の粘着テープの再接着力の比率を求めた。

【0055】また、(2)で得た塗料の30mlをアルミカップに注ぎ、110℃のオープン中で蒸発乾燥させ、その被膜の外観と指触感から含フッ素アクリル重合体Aとフッ素系油（パーフルオロポリエーテル油）との相溶性とブリーディングの程度を調べた。

【0056】これらの結果を表1に示す。表1から、実施例1～4の剥離力は2N/dm以下であり、またそれらの再接着力も良好であった。乾燥被膜の外観は透明で柔軟な被膜であり、含フッ素アクリル重合体Aとフッ素系油との相溶性はかなり良好であった。そして、フッ素系油の表面におけるブリーディングがごくわずかに認められた。

【0057】比較例1

実施例1～4と同じ含フッ素重合体Aを用いて、フッ素系油を混合せずに、実施例と全く同様に剥離ライナーを作製し、その評価を行った。この結果を表1に示す。

【0058】エージング後の剥離力は2.06Nであり、2N以下の軽剥離力を得るにはやや劣る剥離性であった。また、剥離モードはスティックスリップ傾向が強いものであった。

【0059】比較例2

上述の実施例と同じ含フッ素アクリル重合体Aを用いて、フッ素系油の配合量を含フッ素アクリル重合体の3

倍量とした以外は、実施例と全く同様に剥離ライナーを作製し、その評価を行った。この結果を表1に示す。

【0060】得られた剥離ライナーの塗膜の表面はべたつきがあり、そのエージング後の剥離力は十分に軽剥離であったが、再接着力が明らかに悪く、粘着テープの粘着面への剥離ライナーの塗膜の移行汚染が大きかった。また、この乾燥被膜の形状は高粘度の流動性液体であった。フッ素系油の配合量が多すぎると、重合体が凝集破壊を起こすことがわかる。

【0061】

【表1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
・含フッ素アクリル重合体A(g)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
・フッ素系油(g)	0.10	0.25	0.62	1.5	なし	3.00
・エージング後の剥離力(N/dm)	1.27	0.88	0.63	1.26	2.06	0.49
・再接着力(N/dm)	25.3	22.8	17.2	13.7	27.7	7.30
・シリコン系剥離紙に対する再接着力比率(%)	117	106	79.6	63.4	128	33.8
・乾燥被膜の外観*1	A	A	B	C	D	E
・ブリーディング*2	a	a	a	b	c	—

表1注

*1: A…透明で少し柔軟

B…透明で柔軟

C…透明で大変柔軟

D…透明で脆く硬い

E…透明でべたツキのある高粘度の流動液体
(硬さの度合い: $E < A < B < C < D$)

*2: a…ごくわずか

b…少ない

c…なし

【0062】実施例5～8

上述の実施例で用いたものと同じ含フッ素アクリル重合体Aの1gをFRシンナーの90gに溶解し、次に表2に示すように、官能基を持たないフッ素系油の0.25gをそれに配合し、溶解させて塗料を得た。

【0063】得られた塗料を用いて、上述の実施例と同様にして、剥離力と再接着力を計測し、また、乾燥被膜の外観とブリーディングを調べた。この結果を表2に示す。

【0064】実施例5、7、8では、含フッ素アクリル

重合体Aとフッ素系油との相溶性に関し、被膜は全て少し柔軟なフィルム状となり、ブリーディングは少なかった。また、これらの剥離力、再接着力は共に良好であった。分子量の高いフッ素系油を用いた実施例6では、被膜が完全に透明ではなく、相溶性がやや低く、ブリーディングもやや多かったが、その剥離力、再接着力は共に良好であった。なお、実施例8の被膜の半透明性は、P T F E微粉末の添加によるものである。

【0065】

【表2】

	5	6	7	8
・フッ素系油	Krytox 1506 *1	Krytox 1525 *1	タフプロイル #20 *2	デムナム グリスL-65 *3
・重合体Aとフッ素系油との配合比率	1/0.25	1/0.25	1/0.25	1/0.25
・エージング後の剥離力(N/dm)	1.4	1.1	1.7	1.1
・再接着力(N/dm)	30.6	29.4	29.4	29.4
・乾燥被膜の外観*4	A	A''	A	A'
・ブリーディング*5	a	b	a	a

表 2 注

*1: E.I. Dupont de Nemours and Company 社製

*2: ダイキン工業社製

*3: ダイキン工業社製、35重量%のPTFE微粉末を含む

*4: A…透明で少し柔軟

A'…半透明でやや柔軟

A''…半透明でわずかに柔軟

(柔軟性の度合い A > A' > A'')

*5: a…少ない

b…やや多い

【0066】実施例9～11

攪拌装置と還流管を備えた1リットルのフラスコにパーフルオロオクチルエチルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$) と HEMA (ヒドロキシエチルメタクリレート) を表3に示す割合で合計100gを仕込み、次に、酢酸エチル42gを加え、後は実施例1と同様の方法で重合を行い、含フッ素アクリル重合体B、C、Dを得た。次にこれらの1gをFRシンナーの90gに溶解し、次にフッ素系油 (Ausimont社製、Fomblin Z 誘導体DIAC4000) の0.25gをさらに溶解させ、塗料を得た。

【0067】実施例1と同様の方法でこの塗料を評価した。この結果を表3に示す。表3に示すように、含フッ素アクリル重合体B、C、Dとフッ素系油との相溶性は全て比較的良好で、ブリーディングもごくわずかであった。剥離性は、HEMAの増加と共に劣る傾向が認められた。

【0068】実施例12

HEMAの代わりにγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの2gを用いる他は実施例11と同様に含フッ素アクリル重合体Eを得た。次に、これの1gをFRシンナーの90gに溶解し、さらにフッ素系油 (Ausimont社製、Fomblin Z 誘導体DIAC4000) の0.25gを配合し、溶解させた。触媒としてパーフルオロオクチルリン酸エステルの0.02gを加え、本実施例の塗料とした。

【0069】この塗料を実施例1と同様の方法で評価した。この結果を表3に示す。

【0070】この重合体Eとフッ素系油との相溶性は比較的良好で、ブリーディングもごくわずかであった。また、剥離性は良好であった。

【0071】

【表3】

	実施例			
	9	10	11	12
・含フッ素アクリル重合体	B	C	D	E
・FMA*1と共重合モノマーとの比率	98.7/1.3*2	96.0/4.0*2	93.9/6.1*2	98.0/2.0*3
・重合体とフッ素系油との配合比率	1/0.25	1/0.25	1/0.25	1/0.25
・エージング後の剥離力(N/dm)	1.6	4.9	8.6	1.0
・再接着力(N/dm)				

	15		16
	22.5	26.5	29.4
・乾燥被膜の外観*4	A	A	A
・ブリーディング*5	a	a	a

表3注

- *1: FMA (パーフルオロオクチルエチルメタクリレート)
 *2: HEMA (ヒドロキシエチルメタクリレート)
 *3: ASMA (γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)
 *4: A…透明で少し柔軟
 *5: a…ごくわずか

【0072】比較例3～7

上述の実施例9～12の各含フッ素アクリル重合体B～Eの1gを、各々FRシンナーの90gに溶解し、フッ素系油を添加しない塗料を得た。得られた塗料を、実施例1と同様にして評価した。この結果を表4に示す。

【0073】これらの比較例3～7の塗料の塗膜の剥離

性は、フッ素系油を添加した対応する実施例9～12の場合よりも重たいものであった。

【0074】

【0075】

【表4】

	比較例			
	3	4	5	6
・含フッ素アクリル重合体	B	C	D	E
・FMA*1と共重合モノマーとの比率	98.7/1.3*2	96.0/4.0*2	93.9/6.1*2	98.0/2.0*3
・重合体とフッ素系油との配合比率	フッ素系油無添加	←	←	←
・エージング後の剥離力(N/dm)	2.2	6.1	9.0	2.1
・再接着力(N/dm)	28.4	29.4	30.6	>30.6
・乾燥被膜の外観*4	F	F	F	F

表4注

- *1: FMA (パーフルオロオクチルエチルメタクリレート)
 *2: HEMA (ヒドロキシエチルメタクリレート)
 *3: ASMA (γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)
 *4: F…硬い樹脂状

【0076】実施例13～14

攪拌装置と還流管を備えた1リットルのフラスコに2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) (ダイキンファインケミカル社、M-3820) 25gと酢酸エチル15gを仕込み、窒素ガス雰囲気下で80℃に昇温した。次に0.08gのアゾビスイソブチルニトリル(AIBN)を1gのMEKに溶解し、これを反応系に添加し重合を開始させた。7時間後に固化したので酢酸エチルを40mL追加した。反応混合物は2層に分離した。下層(ポリマー層)を取り出し、乾燥させて含フッ素アクリル重合体Fを得た。

【0077】一方、アクリルモノマーとして、2- (パーフルオロ-9-メチルデシル) エチルメタクリレート

($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) (ダイキンファインケミカル社、M-4020)を用いた以外は、前記と全く同様にして含フッ素アクリル重合体Gを得た。

【0078】これらの重合体F、Gの1gを各々FRシンナーの90gに溶解し、それぞれにフッ素系油としてアウジモント社のパーフルオロポリエーテル(フォンブリンM60:平均分子量12,500)を0.33g加えて塗料を調製し、得られた塗料を実施例1と同様にして評価した。この結果を表5に示す。

【0079】本実施例の塗膜は剥離力が良好であった。また、含フッ素アクリル重合体F、Gとフッ素系油との相溶性はやや低く、ブリーディングもやや多かった。しかし、その再接着性は良好であった。

【0080】比較例7～8

上記実施例13～14において、フッ素系油を配合しない以外は同様に塗料を調製し、その評価を行った。この結果を表5に示す。

【0081】これら比較例7～8の塗膜の剥離力は、フッ素系油を配合した対応する比較例13～14より重た

いものであった。また、比較例8では、その剥離モードはスティックスリップ傾向が強いものであった。

【0082】

【表5】

	実施例		比較例	
	13	14	7	8
・含フッ素アクリル重合体	F	G	F	G
・重合体とフッ素系油との配合比率	1/0.33	1/0.33	添加せず ^a	←
・エージング後の剥離力(N/dm)	2.9	1.1	5.1	2.0*1
・再接着力(N/dm)	30.4	28.9	27.4	28.4
・乾燥被膜の外観*2	A''	A''	—	—
・ブリーディング*3	d	d	—	—

表5注

*1：スティックスリップ傾向が強い

*2：A''…半透明でわずかに柔軟

*3：d…やや多い

【0083】

【発明の効果】本発明の低接着性塗料によれば、その塗料を基材に塗布し、乾燥するだけで容易にノンシリコン系の被膜を形成でき、かつ、その被膜が、基材に対しては十分な接着性を示すが、アクリル系感圧接着材等の

粘接着剤層に対しては中程度ないし軽い剥離力を示すものとなる。また、剥離力のエージング安定性は良好となり、さらに、本発明の塗料の被膜と一旦貼り合わせた後の粘接着剤層は、良好な再接着性を示すものとなる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA10 AB01 CA02 CA04 CA06
CA08 CB02 CC02 CC03 CD01
DA02 DB03
4J040 DF042 DF052 GA03 GA05
GA07 GA11 GA31 HB05 HB15
HD26 JA09 JB09 KA14 KA16
KA31 LA01 LA07 PA42